

УДК 53.096:538.953

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТИМУЛЯЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. Н. С. Камалова<sup>1</sup>, \*, Н. Н. Матвеев<sup>1</sup>, Н. Ю. Евсикова<sup>1</sup>, В. И. Лисицын<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
“Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова”, Воронеж, Россия

\*E-mail: rc@icmail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Предложена концепция для формирования базового соотношения для вычислительного эксперимента по определению параметров кинетики процесса поляризации кристаллизующихся гибкоцепных полимеров в неоднородном температурном поле при фазовых переходах. Моделирование проводилось на основе экспериментальных данных для полидиметилсилоксана с добавлением 0.5% метилвиниловых групп (СКТВ-1).

DOI: 10.31857/S0367676522110138

### ВВЕДЕНИЕ

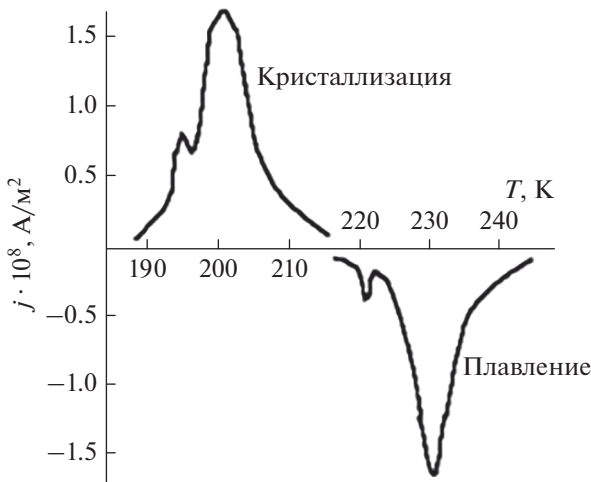
Известно, что надмолекулярная структура полимеров активно реагирует на воздействие внешних физических факторов (изменение температуры, электромагнитные поля и т.д.) [1]. Это позволяет использовать их в качестве основы для создания новых материалов с заданными свойствами [2–5]. Следует заметить, что сложные полимерные материалы представляют собой самоорганизующиеся системы [6], поэтому их отклик на внешнее воздействие может быть неоднозначным. Это обстоятельство требует при исследовании изменения свойств полимеров особого подхода к моделированию кинетики процессов в их микроструктуре [7–10]. Использование имитационного математического моделирования, содержащего значительное количество экспериментальных параметров, применимо для конкретного вида пластика и не позволяет выявить закономерности формирования конечного состояния полимеров. Кроме того, отсутствие универсального подхода затрудняет формирование моделей, необходимых для вербального прогнозирования состояния нового материала, а, следовательно, и таких важных параметров эксплуатации, как износостойкость и ее зависимость от условий эксплуатации. Для решения этих проблем необходима разработка базовой концепции описания состояния исследуемого материала и конформаций его компонент. Такая концепция должна оперировать физической моделью, составленной в рамках фундаментального подхода.

Поскольку отклик материала на внешнее воздействие экспериментально можно анализировать с контролируемой точностью только с помощью современных электроизмерительных приборов, то процессом, интересным для моделирования, является изменение поляризованности полимеров под влиянием внешних факторов.

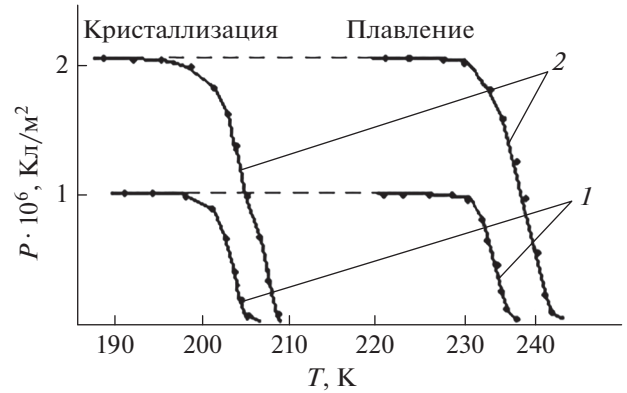
В статье, используя концептуальный подход, основанный на анализе изменения энтропии в процессе перестройки микроструктуры полимера, предлагается модель для вычислительного эксперимента с целью определения параметров кинетики процесса его поляризации в неоднородном температурном поле в условиях фазового перехода. Моделирование проводилось на основе экспериментальных температурных зависимостей поляризованности СКТВ-1 – полидиметилсилоксана с добавлением 0.5% метилвиниловых групп.

### ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для измерения поляризованности полимера использовался метод поляризационных токов [11]. Основным элементом экспериментальной установки являлась специальная ячейка с двумя массивными электродами, между которыми помещался образец толщиной  $h$  около 100 микрон [8]. Нижний электрод охлаждался или нагревался с постоянной скоростью в диапазоне температур фазового перехода исследуемого полимера. В результате в образце формировался градиент температуры  $\nabla T$ , величина которого была прямо про-



**Рис. 1.** Термограммы плотностей поляризационных токов при кристаллизации и плавлении СКТВ-1 ( $\nabla T = 7.7 \cdot 10^4$  К/м).



**Рис. 2.** Температурные зависимости поляризованности при кристаллизации и плавлении СКТВ-1 для различных значений градиента температуры  $\nabla T$ :  $\nabla T = 1.2 \cdot 10^4$  (1),  $7.7 \cdot 10^4$  К/м (2).

порциональна скорости изменения температуры нижнего электрода. Таким образом, в эксперименте создается контроль над фактором внешнего воздействия.

Ранее нами показано, что охлаждение нижнего электрода со скоростью  $(0.05 \pm 0.01)$  К/с в области температур кристаллизации СКТВ-1 (при температурах ниже 213 К) сопровождается появлением поляризационного тока [10]. Зависимость плотности тока поляризации  $j(T)$  от температуры кроме основного максимума при  $T = 203$  К содержит еще один максимум (при  $T = 199$  К) (см. рис. 1). Кривая плотности тока депольаризации  $j_d(T)$  при нагревании СКТВ-1 с той же скоростью в интервале температур плавления тоже содержит два пика (температуры, соответствующие основному и локальному максимумам, равны 230 и 222 К) (см. рис. 1). Дублетность пика говорит о том, что зависимость поляризованности от температуры при фазовых переходах носит пороговый характер (см. рис. 2). Следовательно, в неоднородном температурном поле с постоянным градиентом температуры вдоль толщины образца в области фазовых переходов происходит изменение надмолекулярной структуры гибкоцепного полимера [8, 10].

#### ОБОСНОВАНИЕ БАЗОВОГО СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе [7] в рамках конформационного подхода было показано, что усредненный по всему набору конформаций квадрат дипольного момента молекулы гибкоцепного полимера зависит от его молярной массы и во многом определяется

геометрией его молекулы. При этом необходимо понимать, что конечное макросостояние образца в целом будет связано с изменением энтропии в предлагаемых условиях.

Термодинамическая вероятность макросостояния образца полимера зависит от числа упорядоченных состояний молекул  $N$  и при переходе “расплав—кристалл” может быть представлена в виде:

$$W = (N/(N^* - N))^{\delta}, \quad (1)$$

где  $N^*$  — число молекул в образце;  $\delta$  — параметр, который необходимо определить.

Изменение энтропии образца при кристаллизации и плавлении найдем, воспользовавшись известным определением энтропии ( $S = k \ln W$ , где  $k = 1.3 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана):

$$dS = k \frac{dW}{W} = \pm \delta k N^* \frac{dN}{N(N^* - N)}. \quad (2)$$

Знак “ $\pm$ ” в (2) определяет увеличение числа упорядоченных молекул при кристаллизации или уменьшение при плавлении.

С другой стороны, изменение энтропии и элементарное количество теплоты  $\delta Q$ , проходящее через образец полимера при изменении температуры на  $dT$ , связаны соотношением

$$dS = \delta Q/T = \mp c m dT/T, \quad (3)$$

где  $c$  и  $m$  — удельная теплоемкость и масса образца полимера. Поскольку толщина образца достаточно мала, то в качестве температуры в модели можно взять среднюю по образцу температуру  $T = T_m - \nabla T h/2$ , где  $T_m$  — максимальная температура в экспериментальной ячейке (начальная температура нижнего электрода при кристаллизации и

конечная при плавлении). Тогда из соотношений (2) и (3) получим, что

$$\delta k N^* \frac{dN}{N(N^* - N)} = -cm dT / (T_m - 0.5 \nabla Th). \quad (4)$$

Поскольку  $\nabla Th / 2T_m \ll 1$ , то в рамках приближенных вычислений (4) преобразуется к виду

$$\frac{dN}{N(N^* - N)} = -\frac{cm(1 + 0.5 \nabla Th / T_m)}{\delta k N^* T_m} dT. \quad (5)$$

Поляризованность образца полимера можно найти, умножив  $N$  на корень из среднего квадрата дипольного момента  $p_M$  макромолекулы полимера, т.е.

$$P = p_M N. \quad (6)$$

После введения обозначений  $dP = p_M dN$  и  $P^* = p_M N^*$  соотношение (6) трансформируется в дифференциальное уравнение для определения изменения поляризованности гибкоцепного полимера в условиях перехода “расплав–кристалл” в неоднородном температурном поле в ограниченной области:

$$\frac{dP}{P(P^* - P)} = -\frac{\alpha}{P^*} dT, \quad (7)$$

где  $\alpha = cm p_m (1 + 0.5 \nabla Th / T_m) / (\delta k T_m)$  – коэффициент, характеризующий температурную стимуляцию фазового перехода гибкоцепного полимера.

Если предположить, что при начальной температуре  $T_n$  поляризованность составляла  $P_0$ , то уравнение (7) решается аналитически. Результатом решения является соотношение для температурной зависимости  $P(T)$  в условиях фазового перехода в неоднородном температурном поле:

$$P(T) = \frac{P_0 \exp(-\alpha(T - T_n))}{1 - \eta(1 - \exp(-\alpha(T - T_n)))}, \quad (8)$$

где  $\eta = P_0 / P^* = N_0 / N^*$  – параметр, показывающий долю молекул, дающих вклад в поляризуемость при температуре  $T_n$ . Поскольку при кристаллизации  $T < T_n$ , то в определенный момент времени получится, что  $\exp(\alpha(T_n - T)) \gg 1$ , тогда поляризованность достигнет своей максимальной величины, во многом определяемой температурной стимуляцией, которая прямо пропорциональна градиенту температуры, формируемому в полимере внешними условиями при переходе “расплав–кристалл”. Соотношение (8) содержит параметры, имеющие ясный физический смысл, и может лечь в основу вычислительного эксперимента по формированию базы данных, накапливающих информацию о поляризационных свойствах гибкоцепных полимеров в неоднородном температурном поле.

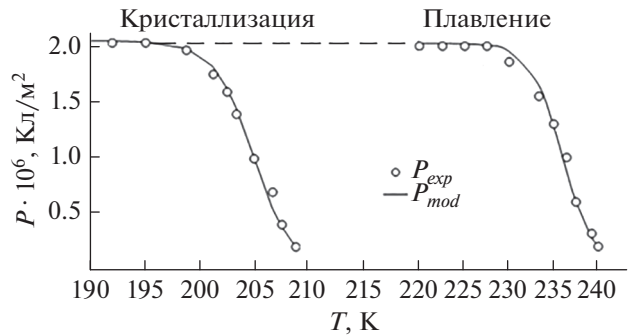


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных температурных зависимостей поляризованности ( $P_{exp}$ ) СКТВ-1 при кристаллизации и плавлении в неоднородном температурном поле с градиентом температуры  $\nabla T = 7.7 \cdot 10^4$  К/м и результатов вычислительного эксперимента ( $P_{mod}$ ).

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В вычислительном эксперименте использовались результаты исследований зависимости поляризованности СКТВ-1 от температуры, полученные в области фазового перехода (кристаллизация и плавление) при наличии неоднородного температурного поля с градиентом  $\nabla T = 7.7 \cdot 10^4$  К/м.

Параметры  $\alpha$  и  $\eta$  для исследуемого гибкоцепного полимера были определены методом минимизации среднего относительного отклонения экспериментальных значений поляризованности от рассчитанных по соотношению (8). Для проведения вычислительного эксперимента была составлена программа, которая позволяла автоматически пересчитывать модельную зависимость для различных величин параметров и контролировать среднюю относительную ошибку сопоставления результатов. Результаты вычислительного эксперимента в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 3.

Вычислительный эксперимент позволяет определить и параметр  $\delta$  как

$$\delta = \frac{cm p_m (1 + 0.5 \nabla T / T_m) N_A}{\alpha R}. \quad (9)$$

Вычислительный эксперимент показал, что минимум относительной ошибки (хорошее согласие с экспериментом) соответствует значениям параметров  $\alpha = 0.569 \text{ К}^{-1}$  и  $\eta = 0.09772$  (величина безразмерная) для процесса кристаллизации и  $\alpha = 0.560 \text{ К}^{-1}$  и  $\eta = 0.09900$  в случае плавления. Различие параметров в третьем знаке (это доли процента) свидетельствует о достаточной точности определения их величины и уникальности для разных гибкоцепных полимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показали, что данные анализа термограмм токов поляризации и деполяризации в сочетании с вычислительным экспериментом позволяют определять параметры кинетики процессов в микроструктуре исследуемых гибкоцепных полимеров: коэффициент, характеризующий температурную стимуляцию фазового перехода “расплав–кристалл” в неоднородном температурном поле, параметр, показывающий долю молекул, дающих вклад в поляризуемость при начальной температуре, а также параметры функции термодинамической вероятности реализуемых состояний сложной высокомолекулярной структуры.

Определение параметров с ясным физическим смыслом позволит сформировать базы данных для сравнения гибкоцепных полимеров и технологии прогнозирования отклика полимеров на действие неоднородного температурного поля. На основе таких баз данных можно разработать методы сравнения влияния различных физических факторов на протекание процессов структуризации и деструктуризации не только гибкоцепных полимеров, но и композитов на их основе, в том числе и природного происхождения.

Кроме того, предложенный концептуальный подход базируется на анализе изменения энтропии в процессах перестройки микроструктуры полимеров, поэтому может быть применен также для оценки их отклика на другие физические воздействия.

Важным результатом проделанной работы является тот факт, что в рамках такого подхода можно сформулировать соотношение для термодинамической вероятности переходов типа “расплав-

кристалл”, и, следовательно, расширить наши представления о физике переходных процессов.

Исследования проведены в рамках гранта, выделенного ФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет имени Г.Ф. Морозова”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартевев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
2. *Aziz S.B., Hamsan M.H., Nofal M.M. et al.* // *Polymers*. 2020. No. 12. P. 1411.
3. *Du B.* Polymer dielectrics: properties and applications of. London: Intech Open, 2017. 150 p.
4. *Нгуен Х.Т., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Рогазинская О.В.* // *ФТТ*. 2015. Т. 57. № 3. С. 491; *Nguyen K.T., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Rogazinskaya O.V.* // *Phys. Sol. State*. 2015. V. 57. No. 3. P. 503.
5. *Милинский А.Ю.* // *Науч.-техн. вед. СПбГПУ. Физ.-мат. науки*. 2017. Т. 10. № 1. С. 93.
6. *Халатур П.Г.* // *СОЖ*. 2001. Т. 7. № 4. С. 36.
7. *Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С.* // *Пласт. массы*. 2021. № 1–2. С. 44.
8. *Матвеев Н.Н., Борисова Н.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю.* // *ФТТ*. 2018. Т. 60. № 10. С. 1911; *Matveev N.N., Borisova N.I., Kamalova N.S., Evsikova N.Yu.* // *Phys. Sol. State*. 2018. V. 60. No. 10. P. 1953.
9. *Matveev N.N., Nguyen H.T., Kamalova N.S. et al.* // *St. Petersburg State Polytech. Univer. J. Phys. Math*. 2018. V. 11. No. 3. С. 9.
10. *Камалова Н.С., Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Саврасова Н.А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 9. С. 1300; *Kamalova N.S., Matveev N.N., Evsikova N.Y., Savrasova N.A.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 9. С. 1107.
11. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 174 с.

## Temperature stimulation of polymer polarization in an inhomogeneous temperature field

N. S. Kamalova<sup>a, \*</sup>, N. N. Matveev<sup>a</sup>, N. Yu. Evsikova<sup>a</sup>, V. I. Lisitsyn<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, 394087 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: rc@icmail.ru*

We propose a concept for the formation of a basic equation for a computational experiment for determination the parameters of the kinetics of the polarization process of crystallizing flexible-chain polymers in an inhomogeneous temperature field during phase transitions. Modeling was carried out based on experimental data for polydimethylsiloxane with the addition of 0.5% methylvinyl groups (SKTV-1).